

网络出版时间:2013-1-11 10:39  
网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/33.1331.TJ.20130111.1039.002.html>

# 碳含量及类型对镁碳耐火材料弹性模量的影响

刘洋,肖国庆,刘民生,李蕊

(西安建筑科技大学 材料与矿资学院,陕西 西安 710055)

**摘要** 采用声频法测量经不同热处理温度后镁碳耐火材料的弹性模量,并测量了气孔率以及常温弯曲强度,同时进行了热震实验,用XRD和SEM并辅助EDX分析了试样的物相组成及显微结构的变化,评估碳含量及类型对镁碳耐火材料抗热震性的影响。结果表明:随着石墨含量的降低,材料的弹性模量不断升高;含炭黑试样的弹性模量低于含石墨试样,使其具有更好的热震稳定性。随着热处理温度的升高,气孔率不断升高并导致弹性模量的不断降低;抗氧化剂Al粉与电熔镁砂反应生成的 $MgAl_2O_4$ 相使得弹性模量在1 000,1 400 °C出现稍许增加。

**关键词** 镁碳耐火材料;弹性模量;气孔率;热震稳定性

**中图分类号** TQ175

**文献标识码** A

**文章编号** 1004-244X(2013)01-110-04

## Effect of carbon contents and types on elastic modulus of MgO-C refractories

LIU Yang, XIAO Guoqing, LIU Minsheng, LI Rui

(Department of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract** In order to study the effect of carbon contents and types on the elastic modulus of MgO-C refractories, the elastic modulus of MgO-C refractories after heat-treatment at different temperatures was measured, the porosity and bend strength were measured, and thermal shock experiments were carried out. The phase composition and microstructure changes of specimens were analyzed by XRD, SEM and EDX. The results show that with the content of graphite decreasing, the elastic modulus of specimens increases; the elastic modulus of the specimen containing carbon black is lower than that containing graphite, which results in better thermal shock resistance. With the increase of heat-treatment temperature, the porosity of specimen increases, which leads to the continuous reduction of elastic modulus. The  $MgAl_2O_4$  phase resulting from the reaction of antioxidants Al powder and fused magnesia leads to a slight increase of elastic modulus at 1 000 and 1 400 °C.

**Key words** MgO-C refractories; elastic modulus; porosity; thermal shock resistance

镁碳耐火材料广泛应用于钢铁冶金行业,如钢包、电炉炉墙、转炉炉衬和一些精炼炉衬等<sup>[1-2]</sup>。传统镁碳耐火材料中,碳含量一般为14%~20%,而随着冶炼低碳钢、超低碳钢以及纯净钢的比例日益增加,传统镁碳耐火材料对钢水的增碳作用越来越明显。此外,高的碳含量还会增加窑炉的热损耗,因而低碳镁碳耐火材料的开发成为热门<sup>[3-4]</sup>。但随着碳含量的降低,材料的热传导率变小,弹性模量增大,导致镁碳砖的热震稳定性下降。

针对上述问题,目前主要从改变结合剂和碳源以及采用高效抗氧化剂等方面着手。G. Buchebner<sup>[5]</sup>采用含碳树脂,炭化后容易形成流动状或镶嵌结构,提高抗热震性。Takashi Yamamura<sup>[6]</sup>利用新型结合剂,使试样中小于1  $\mu\text{m}$ 的气孔大大增加,提高了试样的热震性。Tsuboi等<sup>[7]</sup>研究了采用微细化石墨对镁碳砖抗热剥落性能的影响,由于石墨细粉更易于分散,结构更趋于均

匀,含微细化石墨的镁碳砖的抗热剥落性能明显优于普通镁碳砖。Syoji<sup>[8]</sup>在镁碳砖中引入“纳米碳纤维”,可以降低热应力对裂纹的扩展作用,提高镁碳砖的抗热震性。

以上研究都是通过改变镁碳耐火材料的原料来改进其热震稳定性,而对于镁碳耐火材料弹性模量在不同热处理温度下的变化及其对热震稳定性影响的研究却鲜有报道。通过引入不同形式的碳源(石墨和炭黑),测定不同碳含量的镁碳耐火材料在不同热处理温度点下的弹性模量和气孔率,计算抗热应力损伤因子 $R''$ ,分析了不同碳源及含量的镁碳耐火材料的弹性模量对热震稳定性的影响。

## 1 实验

### 1.1 原料

实验原料主要有:电熔镁砂, $w(\text{MgO}) \geq 97.41\%$ ,

收稿日期:2012-10-15;修回日期:2012-10-31

基金项目:陕西省国际合作项目(2010KW-24(2));教育部留学回国人员科技启动基金(教外司留[2011]1139);

人力资源和社会保障部留学人员科技活动择优资助项目

作者简介:刘洋,男,硕士研究生。E-mail:polyliuyang@163.com。

粒度为1~3, 0~1, 0~0.074 mm; 鳞片石墨,  $w(C) \geq 95\%$ , 粒度为0~0.074 mm; 炭黑粉; 铝粉 $\geq 99\%$ (质量分数), 粒度为0~0.045 mm; 热固性酚醛树脂, 牌号为RS-518。

### 1.2 试样制备

试样配料及组成见表1。试样尺寸为25 mm×25 mm×150 mm, 成型压力为200 MPa。混合成型后在240 °C下热处理8 h, 用于实验。再将试样埋入焦炭粉中, 分别在400, 600, 800, 1 000, 1 400 °C下进行加热处理, 保温时间均为3 h。

表1 镁碳耐火材料试样的组成(质量分数/%)

Table 1 Composition of MgO-C refractories(mass fraction/%)

试样编号	电熔镁砂	石墨	炭黑	铝粉	酚醛树脂
S3	94	3	—	3	4
S5	92	5	—	3	4
S10	87	10	—	3	4
S15	82	15	—	3	4
T1	94	—	3	3	4

### 1.3 方法

测定试样的常温弯曲强度(GB/T 3001—2007)、常温压缩强度(GB/T 5072—2008)、体积密度和气孔率(GB/T 2997—2000)。

使用常温弹性模量测试仪(Modulus of Elasticity Tester), 型号为EMT-2010, 分别测定试样在240, 400, 600, 800, 1 000, 1 400 °C热处理后的弹性模量。其作用机理: 敲击试样给予其激振信号, 由声波传感器接收激振信号, 当激振信号中的某一频率与试样的固有频率一致, 产生共振, 通过试样的共振频率计算得出弹性模量。

抗热震性实验采用水冷法。将经1 400 °C加热处理后的试样放入石墨坩埚, 并埋入焦炭粉中, 于1 100 °C时放入炉中保温30 min, 取出试样并水冷, 以弯曲强度保持率来评价热震稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳含量及类型对镁碳耐火材料弹性模量的影响

图1为不同石墨含量的镁碳耐火材料弹性模量随温度变化的曲线图。对比不同试样在各温度点的弹性模量, 发现随着石墨含量的增加, 弹性模量不断降低, 且S15试样的弹性模量为最低, 较S3试样平均降低了34%。

不同石墨含量试样的弹性模量曲线呈现出基本一致的规律, 即在240~1 000 °C热处理后的样品弹性模量不断降低, 而在1 000~1 400 °C热处理后的样品弹性模量又出现了增加趋势。

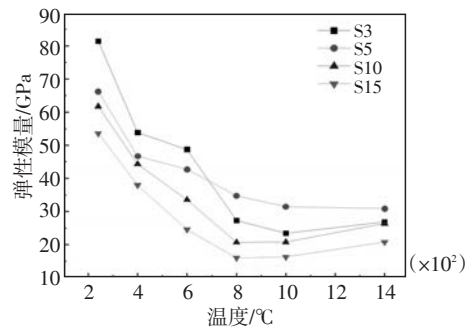


图1 不同石墨含量试样的弹性模量与热处理温度的关系

Fig.1 Relationship between heat-treatment temperatures and elastic modulus of specimens with different graphite contents

图2为含石墨和炭黑试样的弹性模量随热处理温度变化图。随着热处理温度的升高, T1含炭黑试样的弹性模量始终比S3含石墨低, 且平均降低13.6%。含炭黑试样的弹性模量随温度变化趋势与含石墨试样基本相一致, 在240~800 °C热处理, 弹性模量不断降低, 在800~1 400 °C热处理, 弹性模量又呈增加趋势。

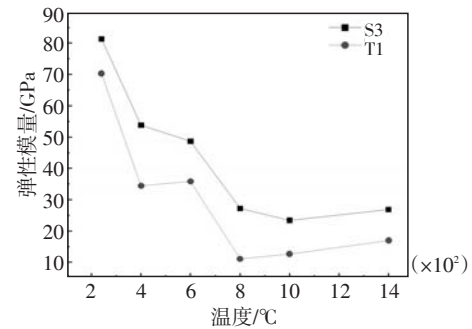


图2 含石墨和炭黑试样的弹性模量与热处理温度的关系

Fig.2 Relationship between heat-treatment temperatures and elastic modulus of specimens containing graphite and carbon black

### 2.2 碳含量及类型对镁碳耐火材料气孔率的影响

图3为含石墨和炭黑试样的气孔率随热处理温度的变化图。对比不同试样在各温度点的气孔率, 发现随着石墨含量的增加, 气孔率不断降低, 不同石墨含量试样的气孔率曲线呈现基本一致的规律, 即在240~1 000 °C热处理后的样品气孔率不断增加, 而在1 000~1 400 °C热处理后的样品气孔率又出现降低趋势。

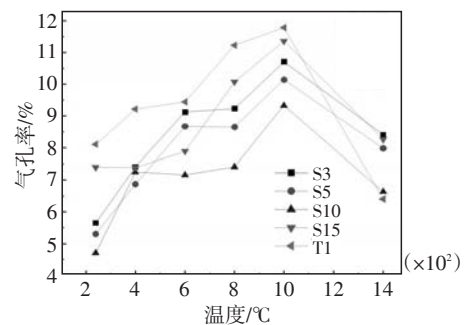


图3 含石墨和炭黑试样的气孔率

Fig.3 Porosity of specimens containing graphite and carbon black

S15 试样气孔率出现了异常变化,较 S10 试样增加了 38%,且超过 S3 试样与 T1 试样接近,这可能是由于 S15 试样在热处理过程中出现部分氧化。

在 240~1 000 °C 热处理温度下,含炭黑 T1 试样气孔率不断增加,且始终高于含石墨 S3 试样;在 1 000~1 400 °C 热处理温度下,含炭黑 T1 试样气孔率不断降低,在 1 400 °C 时低于含石墨 S3 试样,且在 1 400 °C 时趋于接近。

比较 S3 试样气孔率与弹性模量随温度的变化图发现(图 4),造成试样弹性模量呈规律性变化的原因主要取决于其气孔率的变化。在 240~1 000 °C 热处理,气孔率的不断增大造成弹性模量的不断降低;在 1 000~1 400 °C 热处理,气孔率的不断降低造成弹性模量的不断增大。

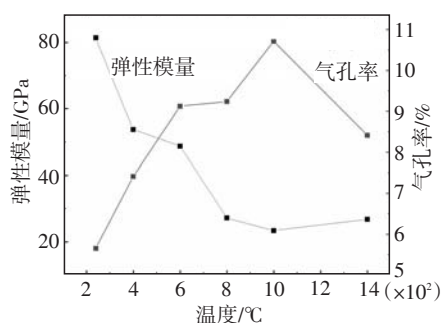


图4 不同热处理温度下含石墨 S3 试样的弹性模量与气孔率的关系

Fig.4 Relationship between porosity and elastic modulus of the S3 specimen containing graphite at different heat-treatment temperatures

### 2.3 石墨含量的影响

图 5 是含石墨 S3 试样在 240, 1 000 °C 热处理后的 SEM 照片。图 5b 中存在较多的气孔且较图 5a 疏松。这是由于试样在 240 °C 热处理后,结合剂树脂的部分挥发成分还残留在试样内,使其基质紧密,气孔率较小;1 000 °C 热处理后,树脂中所含挥发成分充分挥发,造成气孔率明显增大。这说明弹性模量的不断降低,是由于热处理温度的升高,使残留在试样内的部分酚醛树脂挥发充分,气孔率增大。

图 6 是含炭黑 T1 试样在 1 000 °C 热处理后的 SEM 照片。图 6a 较图 5b 存在更多的气孔,这是由于炭黑容易聚集成高结构的链状或网状聚集体,而聚集体之间空隙较大,使含炭黑 T1 试样气孔率高于含石墨 S3 试样,随树脂挥发成分的不断挥发进一步造成含炭黑 T1 试样气孔率增加。在 240~1 000 °C 热处理下,含碳 T1 试样的弹性模量始终低于含石墨 S3 试样且不断降低。由于在高温下,炭黑的活性较石墨高,更容易与其它物质发生反应,使含炭黑 T1 试样在 1 000 °C 热处理

后生成一些短纤维状物质(见图 6b),造成气孔率急剧降低,弹性模量略微增加。

图 7 为含石墨 S3 试样在不同热处理温度后的物相

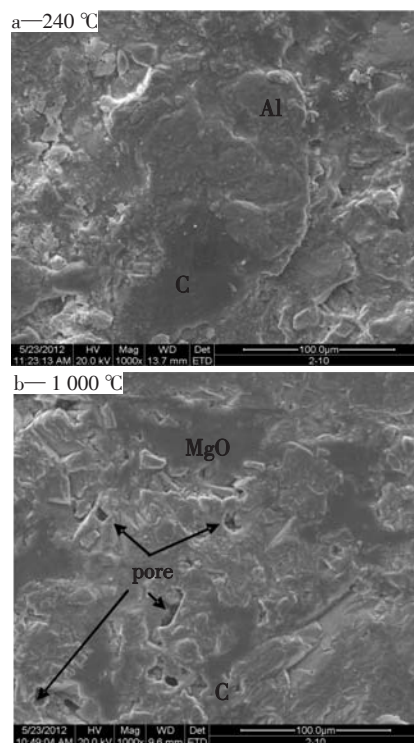


图5 热处理后的 S3 试样微观形貌

Fig.5 SEM photographs of the S3 specimen after heat-treatment

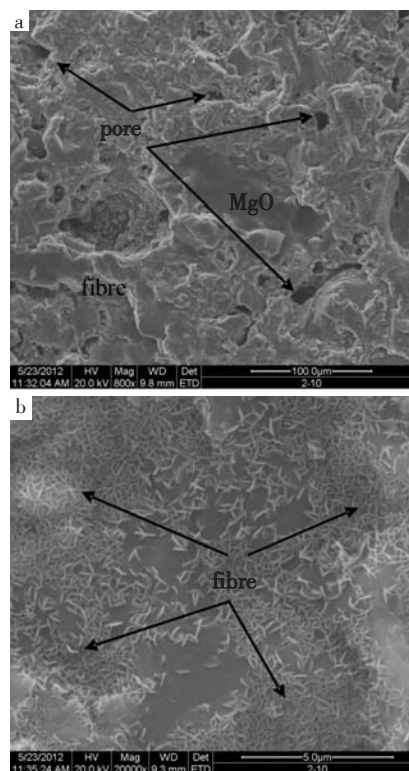


图6 1 000 °C 热处理后的 T1 试样的微观形貌

Fig.6 SEM photographs of the T1 specimen after heat-treatment at 1 000 °C

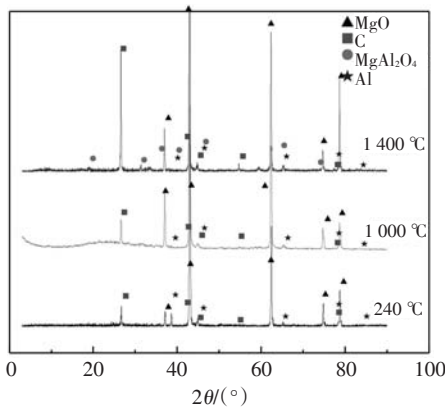


图7 不同热处理温度后含石墨S3试样的XRD图谱  
Fig.7 XRD patterns of the S3 specimen containing graphite at different heat-treatment temperatures

组成图。随着热处理温度的升高,抗氧化剂Al粉逐渐与其它物质发生反应;在1000℃,Al粉基本反应完全;在1400℃,由于Al粉与电熔镁砂的反应,导致MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的生成。表明弹性模量在1000~1400℃的升高是由于MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相的生成。

而含炭黑T1试样的气孔率在1400℃的急剧降低,是由于在高温下生成了短纤维状物质和MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相,使试样的结构更致密。

### 2.4 弹性模量的变化规律对热震稳定性影响

图8为1400℃热处理后不同试样的弹性模量。可以看出,随着含碳量的增加,弹性模量不断降低,含炭黑试样T1具有最低的弹性模量,且低于S15试样。

根据抗热应力损伤因子  $R''' = \frac{E}{\sigma^2(1-\nu)}$ ,忽略(1-ν)

的影响,由在1400℃热处理后的抗折强度及弹性模量计算得出R''',见表2。可以看出,含炭黑T1试样的抗热应力损伤因子R'''高于含石墨S3,S5试样,接近于S10试样,低于S15试样。表明T1试样的抗热震性将高于S3,S5试样,接近S10试样,低于S15试样。

图9为不同试样热震1次和3次后的抗折强度保持率。比较热震1次后强度保持率发现,随着碳含量的增加,强度保持率增高,S15试样最高,而T1试样略

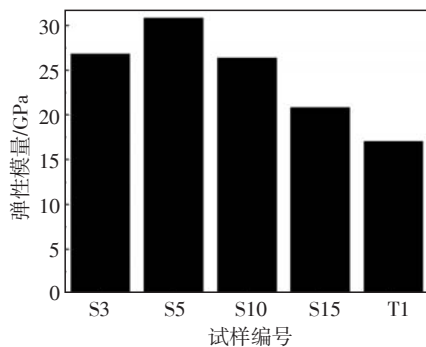


图8 在1400℃热处理后不同试样的弹性模量  
Fig.8 Elastic modulus of specimens after heat-treatment at 1400 °C

表2 碳含量及类型对抗热应力损伤因子R'''的影响

试样编号	弹性模量/GPa	抗折强度/MPa	抗热应力损伤因子R'''
S3	26.808 08	11.628	0.198 269
S5	30.831	11.16	0.247 548
S10	26.364 56	5.992	0.734 306
S15	20.759 67	3.696	1.519 695
T1	16.991 74	5.172	0.635 215

高于S3和S5试样,低于S10试样。

比较热震3次后强度保持率发现,随着碳含量的增加,强度保持率增高。由于镁碳耐火材料易于氧化造成S15试样的强度保持率低于S10试样,T1试样高于S15试样,接近于S10试样。

这一结果与抗热应力损伤因子R'''一致,可以通过抗热应力损伤因子R'''的计算,来表征镁碳耐火材料热震稳定性的优劣。随着石墨含量的增加,弹性模量降低,热震稳定性提高。炭黑可以很好地替代石墨,在降低镁碳耐火材料碳含量的同时保持良好的热震稳定性。

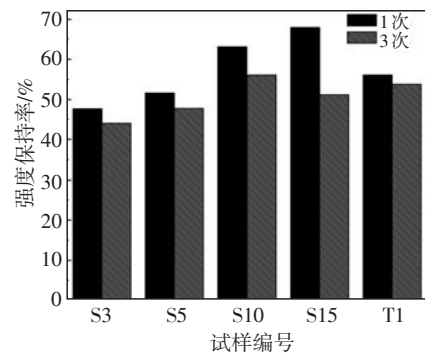


图9 不同试样在1100℃热震1次和3次后抗折强度保持率  
Fig.9 Retention rate of bend strength of specimens after one time and three times thermal shock at 1100 °C

## 3 结论

1) 240~1000℃热处理后,镁碳耐火材料中树脂不断的挥发、碳化,气孔率增大造成弹性模量的降低;1000~1400℃热处理后,由于MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相的生成,气孔率降低造成弹性模量的升高。

2) 随着石墨含量的降低,弹性模量不断升高。含炭黑试样的弹性模量较含石墨试样低,且其在不同热处理温度下的变化曲线与含石墨试样一致。由于含炭黑试样具有较低的弹性模量,可以替代石墨,改善材料的抗热震性。

## 4 参考文献

[1] Ewais E M M. Carbon based refractories[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2004, 112: 517.

网络出版时间:2013-1-13 23:26  
网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/33.1331.TJ.20130113.2326.016.html>

## 18Ni 马氏体时效钢热变形行为

任永海<sup>1</sup>, 赵飞<sup>1,2</sup>, 严琰<sup>1</sup>, 张占玲<sup>1</sup>

(1.贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 2.贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

**摘要** 研究马氏体时效钢的热变形问题具有理论意义。在变形温度为900~1 050 ℃, 应变速率为0.001~1 s<sup>-1</sup>, 最大真应变为1.2的条件下, 利用Gleeble-3800热模拟试验机研究18Ni(1 700 MPa)马氏体时效钢的热压缩变形行为, 建立该合金的热加工图, 并对组织演变规律进行研究。结果表明: 在实验条件下, 随变形温度的升高和应变速率的降低, 合金的流变应力和峰值应变逐渐减小, 而能量耗散率( $\eta$ )逐渐升高, 动态再结晶过程进行更充分; 当应变量为0.6, 流动失稳区面积最小。确定了18Ni 马氏体时效钢的完全再结晶区域。

**关键词** 18Ni 马氏体时效钢; 热压缩; 热加工图; 动态再结晶

中图分类号 TG115.6<sup>6</sup>

文献标识码 A

文章编号 1004-244X(2013)01-0114-04

### Hot deformation behaviour of 18Ni maraging steel

REN Yonghai<sup>1</sup>, ZHAO Fei<sup>1,2</sup>, YAN Yan<sup>1</sup>, ZHANG Zhanling<sup>1</sup>

(1.College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2.Guizhou Province Key Laboratory of Structure and Strength of Materials, Guiyang 550025, China)

**Abstract** The study on hot deformation behaviour of maraging steel has important theoretical significance. The hot compression deformation behavior of 18Ni(1 700 MPa) maraging steel was investigated on Gleeble-3800 hot simulator at temperature of 900 to 1 050 ℃, strain rate of 0.001 to 1 s<sup>-1</sup> and maximum true strain value of 1.2. Its processing maps were established and microstructure evolution was analyzed. The results show that under the experimental conditions, the flow stress and its corresponding peak strain decrease gradually with temperature increasing and strain rate decreasing, but the efficiency of power dissipation of 18Ni maraging steel increases gradually, the dynamic recrystallization process can be fully promoted, the area of flow instability is minimum at the strain of 0.6. The complete recrystallization region of 18Ni maraging steel is ascertained.

**Key words** 18Ni maraging steel; thermocompression; processing map; dynamic recrystallization

马氏体时效钢是以无碳(或超低碳)铁镍马氏体为基体, 500 ℃左右时效能产生金属间化合物时效强化的高强度钢, 具有优越的力学特性和良好的加工性能, 广泛应用于航空、航天、原子能等领域<sup>[1-3]</sup>。热锻成型是马氏体时效钢的主要热加工方式。热锻造过程中须严格控制晶粒尺寸, 以便对组织和力学特性进行预测与优化, 这一直是马氏体时效钢热加工工艺制定

的关键。近年来, 对马氏体时效钢的强化机制和热处理工艺等方面已有较多研究, 但马氏体时效钢热变形行为和组织演化规律的研究相对较少, 且研究也不够系统深入<sup>[3-5]</sup>。因此, 进一步开展深入系统的研究工作具有重要的理论意义和实用价值。

利用Gleeble-3800热模拟试验机对18Ni(1 700 MPa)马氏体时效钢进行等温压缩实验, 依据热模拟结

收稿日期:2012-10-10; 修回日期:2012-10-20

基金项目:贵州省工业攻关项目(黔科合GY字(2011)3025)

作者简介:任永海, 男, 硕士; 从事材料结构与性能方面的研究。E-mail: yonghairn@163.com。

通信作者:赵飞, 男, 博士, 硕士; 从事高性能金属材料的研究。E-mail: mm.fzhao@gzu.edu。

[2] 贺东强. 镁碳砖在转炉各部位上的应用[J]. 山东陶瓷, 2008, 31(3):4.  
[3] 阮国智, 李楠. MgO-C耐火材料对钢水的增碳作用及机理的研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17(7):26-29.  
[4] 程贺朋, 李红霞, 杨彬, 等. 碳复合耐火材料对熔钢增碳作用的研究进展[J]. 中国冶金, 2007, 17(3):1-2.  
[5] Buchebner G, Neuboeck R, Grassegger S. Carbon-bonding - a new milestone on low emission magnesia - carbon bricks [C]. Proc of the UNITECR, Japan, 2003:517-520.

[6] Yamamura Takashi Nomura Osamu. Lower carbon containing MgO - C bricks with high spalling resistance [J]. Shinagawa Technical Report, 1996, 39:57-65.  
[7] Tsuboi S, Hayashi S, Nonobe K. Spalling resistance of low-carbon MgO-C brick [J]. Taikabutsu, 1999, 51(12):638-643.  
[8] Syoji. New technologies of magnesia - carbon bricks for BOF [C]. 47th International Colloquium on Refractories, 2004: 98-101.